

BEST AVAILABLE COPY

Mod. C.E. - 1-4 7

PCT/EP200 4 / 010635

88517 EPO - DG 1

25. 10. 2004

(97)

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

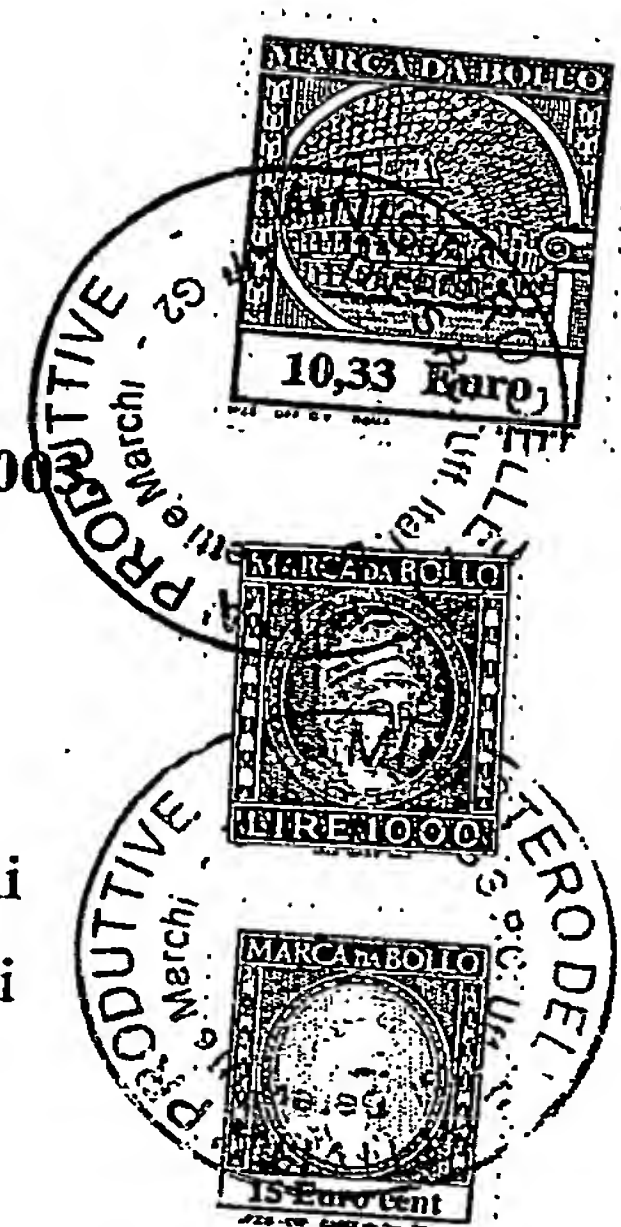
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

REC'D 08 NOV 2004
WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 001777 depositata il 18.09.2003

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.



ROMA 30 SET. 2004

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

IL FUNZIONARIO

Edlene D. ...

ALLEGATO 1

PCT/EP200 4 / 010635

MODULO



AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENI S.p.A.Residenza ROMA - P.le E. Mattei, 12) Denominazione INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLEResidenza RUEIL-MALMAISON CEDEX (FRANCIA)codice 00905811006

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CAVALIERE GIAMBATTISTA E ALTRIcod. fiscale 07562850151denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE - BREVETTI E LICENZEvia F. MARITANOn. 26città SAN DONATO MIL. SEcap 20097(prov) MIC. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) B01J

gruppo/sottogruppo

"PROCEDIMENTO PER LA GESTIONE DI UN REATTORE ADATTO A REAZIONI
ETEROGENEE IN COMBINAZIONE CON REAZIONI CHE SI REALIZZANO IN SISTEMI
TRIFASICI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐NO ☐

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

1) MARETTO Cristina2) PEDERZANI Giovanni

cognome nome

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero

1) NESSUNA

2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DICHIARAZIONE SOSTITUTIVA DELLA LETTERA D'INCARICO E DELLA DICHIARA-
ZIONE DI COLLABORAZIONE DELL'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 19Doc. 2) 1 PROV n. tav. 01Doc. 3) 2 RISDoc. 4) 1 RISDoc. 5) 0 RISDoc. 6) 0 RISDoc. 7) 0

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

non richiesto per procedura di riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro 188,51.- (DUECENTOTTANTOTTO/51.-)COMPILATO IL 17/09/2003FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIO

obbligatorio

CONTINUA SI/NO SIIng. Giambattista CAVALIEREDEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 001777

Reg. A

codice 15115L'anno DUEMILATREil giorno DICIOTTOdel mese di SETTEMBRE

Il(i) richiedente(i) sopra indicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

01

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

DEPOSITANTE



L'UFFICIALE ROGANTE
M. CORTONESI

D. TITOLO

"PROCEDIMENTO PER LA GESTIONE DI UN REATTORE ADATTO A REAZIONI ETEROGENEE IN COMBINAZIONE CON REAZIONI CHE SI REALIZZANO IN SISTEMI TRIFASICI"

L. RIASSUNTO

Procedimento per la gestione di un reattore nel quale avvengono reazioni in sistemi multifasici, nei quali una fase gassosa prevalentemente costituita da CO e H₂ gorgoglia in una sospensione di un solido sotto forma di particelle (catalizzatore) in un liquido (prevalentemente prodotto di reazione), secondo la tecnologia Fischer-Tropsch.



M. DISEGNO

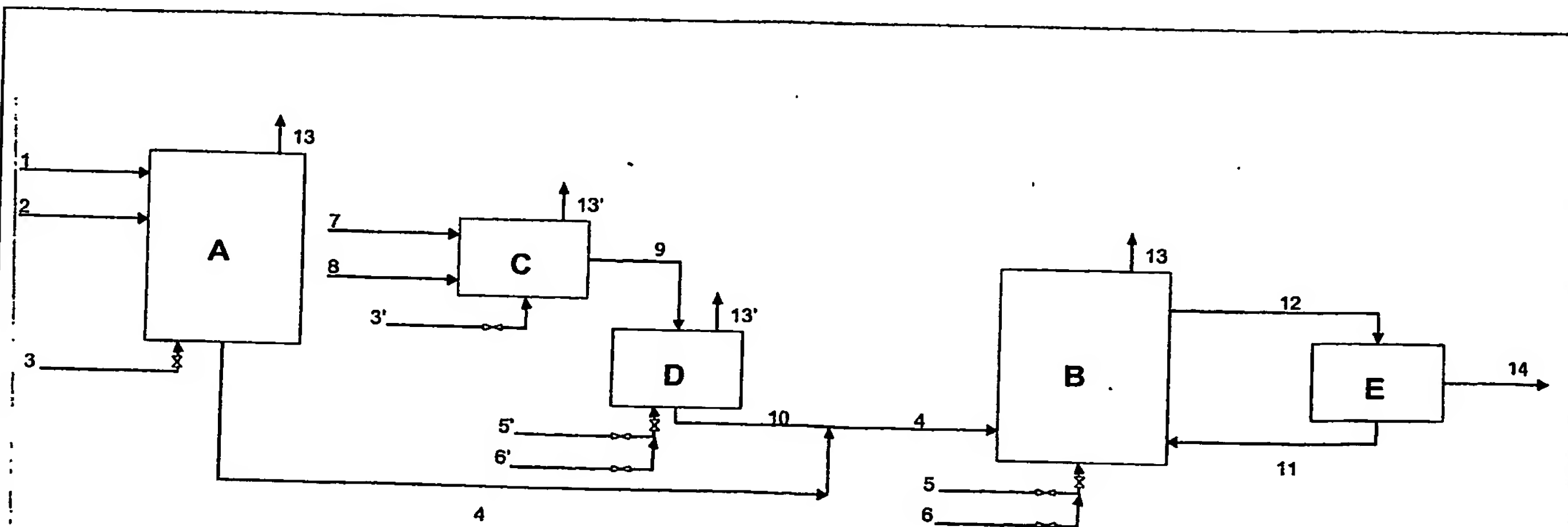


FIGURA 1

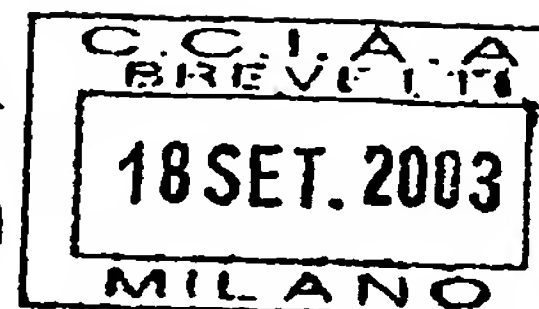
Titolo: Procedimento per la gestione di un reattore adatto a reazioni eterogenee in combinazione con reazioni che si realizzano in sistemi trifasici

A nome: ENI S.p.A. con sede in Roma, piazzale E. Mattei 1; INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE con sede in Francia, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, Rueil Malmaison Cedex; ed ENITECNOLOGIE S.p.A. con sede in San Donato Milanese, via Maritano 26

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la gestione di un reattore adatto a reazioni eterogenee in combinazione con reazioni che si realizzano in sistemi trifasici.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la gestione di un reattore nel quale avvengono reazioni in sistemi multifasici, nei quali una fase gassosa prevalentemente costituita da CO e H₂ gorgoglia in una sospensione di un solido sotto forma di particelle (catalizzatore) in un liquido (prevalentemente prodotto di reazione), secondo la tecnologia Fischer-Tropsch.

E' nota in letteratura scientifica la tecnologia Fischer-Tropsch per preparare idrocarburi da miscele di gas a base di idrogeno e ossido di carbonio, convenzionalmente note come gas di sintesi. Un documento che riassume i principali lavori sulla reazione di sintesi Fischer-Tropsch è rappresentato da Sie and Krishna, Appl. Catalysis A: General (1999), 186, 55-70.



Tipicamente, la tecnologia Fischer-Tropsch si può basare sull'impiego di reattori "slurry" che generalmente vengono impiegati in relazione a reazioni chimiche che si realizzano in sistemi multifasici dove una fase gassosa gorgoglia in una sospensione di un solido in un liquido. Nel caso della Fischer-Tropsch, la fase gassosa è costituita dal gas di sintesi, con rapporto molare H_2/CO variabile da 1 a 3, la fase liquida, alla temperatura di reazione, è costituita prevalentemente dal prodotto della reazione, ovvero idrocarburi essenzialmente lineari ad alto numero di atomi di carbonio, e la fase solida è rappresentata prevalentemente dal catalizzatore.

gsl

La reazione Fischer-Tropsch è una reazione esotermica che necessita per la sua realizzazione industriale di mezzi interni scambiatori di calore per rimuovere il calore prodotto e per controllare il profilo termico all'interno del reattore.

Scopo della presente invenzione è la gestione di fasi che non rientrano nelle normali condizioni operative per le reazioni Fischer-Tropsch e che sono particolarmente critiche per le prestazioni del catalizzatore, quali ad esempio:

- caricamento;
- avviamento/condizionamento;
- make-up (successive aggiunte di catalizzatore);
- arresto temporaneo o definitivo della sezione di reazione;
- riavviamento dopo arresto temporaneo.

In letteratura scientifica, ad esempio nella domanda di

brevetto australiano pubblicata AU 200066518 A1, si descrive un processo per trattare, in fase di caricamento, un catalizzatore per reazioni Fischer-Tropsch che si realizzano in reattori multifasici fluidizzati e per gestire gli stessi durante le fasi di arresto o di riavvio.

Le Richiedenti hanno ora trovato un procedimento alternativo a quello della tecnica nota, per il caricamento di un catalizzatore in un reattore colonna a bolle con solido in sospensione e metodi per la gestione di detto reattore al di fuori delle normali condizioni operative. La descrizione di tali metodi è effettuata con l'ausilio della figura 1 allegata.

La fase di caricamento di un catalizzatore in un reattore colonna a bolle (B) con solido in sospensione al momento dell'avviamento comprende:

- a) incorporare il catalizzatore, precedentemente ridotto, in una matrice di cere paraffiniche, ad esempio in forma di cilindri, pastiglie o granuli, solide a temperatura ambiente;
- b) fondere e raccogliere in un recipiente (A), mantenuto ad alta temperatura, la matrice paraffinica (1) unita ad un diluente (2) che è miscibile con la matrice paraffinica fusa e che si trova sotto forma di liquido sia alle condizioni presenti nel recipiente che a temperatura ambiente, in detto recipiente (A) si distribuisce una portata di gas inerte (3) dal fondo tale da ottenere una sospensione sufficientemente


omogenea;

- c) pressurizzare il recipiente (A) in cui è avvenuta la completa fusione della matrice paraffinica a una pressione superiore a quella del reattore (B) mantenendo il sistema fluidizzato per mezzo dell'introduzione continua di gas inerte dal fondo di detto recipiente;
- d) trasferire, per effetto del salto di pressione, la soluzione diluita (4) dal recipiente (A) sotto pressione al reattore (B), inizialmente vuoto, mantenuto a temperatura maggiore o uguale a quella presente nel recipiente (A) e flussato esso stesso dal fondo con gas inerte (5);
- e) ripetere gli stadi da (b) a (d) fino a quando si raggiunge un livello di sospensione nel reattore (B) sufficiente ad allineare le eventuali apparecchiature esterne (E) previste per il trattamento della sospensione (ad esempio, degasificatore, separatori liquido-solido, pompe, ecc.);
- f) ripetere gli stadi da (b) a (d) fino a quando si raggiunge il normale livello operativo di sospensione nel reattore (B) e nell'eventuali apparecchiature esterne (E) previste per il trattamento della sospensione;
- g) alimentare alla base del reattore (B) il gas di sintesi (6) diluito con un gas inerte.

Secondo la presente invenzione, il gas inerte può essere costituito, ad esempio, da azoto o, preferibilmente, da gas naturale purificato.



Nel presente metodo di caricamento, il catalizzatore viene inglobato in cere paraffiniche sotto forma di blocchi cilindrici dove la quantità di cera è compresa fra 30 e 70% in peso. Qualsiasi catalizzatore in grado di essere attivo nella reazione di Fischer-Tropsch può essere utilizzato nel presente processo. Catalizzatore preferito è a base di Co disperso su un supporto solido costituito da almeno un ossido scelto fra uno o più dei seguenti elementi: Si, Ti, Al, Zr, Mg. Supporti preferiti sono la silice, l'allumina o la titania e loro miscele.



Nel catalizzatore, il cobalto è presente in quantità comprese fra 1 e 50% in peso, generalmente tra 5 e 35%, rispetto al peso totale.

Il catalizzatore può comprendere ulteriori elementi addizionali. Ad esempio può comprendere, rispetto al totale, da 0,05 a 5% in peso, preferibilmente da 0,1 a 3%, di rutenio e da 0,05 a 5% in peso, preferibilmente da 0,1 a 3%, di almeno un terzo elemento scelto fra quelli che appartengono al gruppo 3 (normativa IUPAC). Catalizzatori di questo tipo sono noti in letteratura e descritti, unitamente alla loro preparazione, nel brevetto europeo 756.895.

Ulteriori esempi di catalizzatori sono sempre a base di cobalto ma contenenti, come elemento promotore, il tantalio nelle quantità 0,05-5% in peso, rispetto al totale, preferibilmente 0,1-3%. Questi catalizzatori sono preparati


deponendo prima sul supporto inerte (silice od allumina) un sale di cobalto, ad esempio mediante la tecnica di impregnazione a secco, facendo poi seguire uno stadio di calcinazione e, opzionalmente, uno stadio di riduzione e passivazione del prodotto calcinato.

sul precursore catalitico così ottenuto si deposita un derivato del tantalio (particolarmente alcolati di tantalio) preferibilmente con la tecnica di impregnazione a umido seguita da calcinazione e, opzionalmente, riduzione e passivazione.

Il catalizzatore, comunque sia la sua composizione chimica, è utilizzato in forma di polvere finemente suddivisa con un diametro medio dei granuli compreso fra 10 e 250 μm .

Il catalizzatore inglobato nella matrice paraffinica viene portato ad una temperatura maggiore o uguale a 150°C, ad esempio tra 150 e 220°C, e diluito con un diluente liquido a quelle temperature, ed anche a temperatura ambiente, ad esempio con un oligomero di α -olefine C₆-C₁₀, fino ad ottenere una concentrazione di solido compresa fra 10 e 50% in peso. Dopo la completa fusione della matrice paraffinica, la sospensione viene trasferita all'interno del reattore (B), mantenuto ad una temperatura, maggiore o uguale a quella del recipiente di fusione (A), mediante uno scambiatore di calore interno. Alle normali condizioni operative, lo scambiatore servirà per asportare il calore di reazione prodotto e per mantenere condizioni pressoché isoterme in tutto il volume di reazione.

Il reattore (B), durante il trasferimento della sospensione, si trova ad una pressione inferiore a quella presente nel recipiente di carico (A) onde favorire il passaggio della sospensione dal recipiente al reattore per differenza di pressione. Generalmente la pressione nel recipiente di carico (A) è superiore a quella presente nel reattore (B) di circa 0,2-0,4 MPa mentre la pressione all'interno del reattore viene mantenuta a circa 0,1-1 MPa. Per l'intera durata della procedura di trasferimento, viene mantenuto un flusso di gas inerte (5) al fondo del reattore (B) per garantire la sospensione del catalizzatore evitandone la sedimentazione.



Sia la temperatura che la pressione presenti all'interno del reattore (B) durante la fase di caricamento sono inferiori ai valori presenti durante le condizioni di sintesi a regime. La reazione Fischer-Tropsch, infatti, è condotta a temperature uguali o superiori a 150°C, ad esempio comprese fra 200 e 350°C, mantenendo all'interno del reattore una pressione compresa fra 0,5 e 5 MPa. Dettagli più significativi sulla reazione Fischer-Tropsch sono disponibili su "Catalysis Science and Technology", vol. 1, Springer-Verlag, New York, 1981.

Per raggiungere il normale livello operativo all'interno del reattore (B) e di tutte le eventuali apparecchiature (E) previste per il trattamento della sospensione, si effettua più volte l'operazione di fusione, diluizione e trasferimento dal

recipiente di carico (A) al reattore (B). In funzione della concentrazione di catalizzatore desiderata e della capacità produttiva dell'impianto, tale operazione può essere ripetuta ad esempio, da 2 a 30 volte.

Durante il primo ed i successivi stadi di caricamento, il reattore (B) viene mantenuto isolato dalle eventuali apparecchiature (E) previste per il trattamento della sospensione, fino a quando viene raggiunto un adeguato livello di sospensione nel reattore stesso tale da poterlo allineare a dette apparecchiature (E). Quindi si procede a completare gli stadi di caricamento fino a quando si raggiunge il normale livello operativo. I recipienti (A) e (B) dispongono di scarichi (13) per il recupero della fase vapore (gas inerte e/o gas di sintesi non reagito, e/o prodotti della reazione di sintesi in fase vapore alle condizioni di reazione).

Terminata la fase di caricamento, prima di portare il sistema alle normali condizioni di reazione e di produzione (14), si attua una fase di condizionamento del catalizzatore. Più in particolare, terminato il caricamento, il reattore (B) si trova in condizioni di temperatura comprese fra 150 e 220°C e ad una pressione compresa fra 0,1 e 1 MPa, ed è continuamente alimentato con gas inerte. La fase di condizionamento del catalizzatore prevede:

- a) regolare temperatura e pressione ai valori previsti per il condizionamento, ovvero compresi tra 200 - 230°C e 0,5 - 1,5



MPa;

- b) sostituire gradualmente il gas inerte con gas di sintesi, fino a una concentrazione di inerte compresa tra 5 e 50% in volume e mantenendo una pressione parziale d'acqua (co-prodotto della reazione di sintesi Fischer-Tropsch) inferiore a 1,0 MPa, preferibilmente inferiore a 0,5 MPa, più preferibilmente inferiore a 0,3 MPa;
- c) mantenere le condizioni del punto (b) per 24 - 72 ore;
- d) aumentare gradualmente la pressione all'interno del reattore (B) fino ai valori di regime (0,5-5 MPa);
- e) ridurre gradualmente a zero la concentrazione di gas inerte fino alle condizioni di regime; e
- f) aumentare gradualmente la temperatura di reazione fino a raggiungere i valori di regime (200-350°C).

gbl

Il gas di sintesi è costituito essenzialmente da CO e H₂, eventualmente in miscela con CH₄, CO₂ e gas inerti in genere, ha rapporto molare H₂/CO variabile da 1 a 3 e proviene, preferibilmente, dallo steam reforming e/o dalla ossidazione parziale del gas naturale o di altri idrocarburi, sulla base delle reazioni descritte, ad esempio, nel brevetto USA 5.645.613. In alternativa, il gas di sintesi può provenire da altre tecniche di produzione come, ad esempio, da "autothermal reforming", da C.P.O. (Catalytic Partial Oxidation) o dalla gassificazione del carbone con vapore acqueo ad alta temperatura come descritto in "Catalysis Science and

Technology", vol. 1, Springer-Verlag, New York, 1981.

Quando il reattore (B) è a regime, sono previsti periodici reintegri di catalizzatore per compensare perdite (di attività e di materia) durante il ciclo globale di produzione, ad esempio per spurghi effettuati nella sezione di separazione liquido-solido.

Per effettuare il reintegro di catalizzatore, non solo è necessario provvedere alla fusione dei cilindri e alla loro eventuale diluizione con solvente, ma è preferibile procedere anche al condizionamento del catalizzatore fresco prima di introdurlo nell'ambiente di reazione. E' quindi prevista una sezione di fusione e condizionamento dedicata a tale funzione, descritta nelle allegate rivendicazioni, che si basa essenzialmente su:

- un recipiente (C), dotato di ingresso per gas inerte (3'), dove vengono caricati (7) e fusi, previa aggiunta di solvente (8), i cilindri di catalizzatore, simile a quello previsto per il caricamento iniziale, preferibilmente di dimensioni inferiori, che viene gestito alla stesse condizioni previste per il recipiente di caricamento principale (A);
- un recipiente di reazione (D), dotato di ingressi per gas inerte (5') e gas di sintesi (6'), dove viene trasferita (9) la sospensione dopo fusione, nel quale il catalizzatore subisce lo stesso procedimento di condizionamento previsto

4/38

per il catalizzatore fresco usato durante la carica iniziale; tale recipiente (D) viene progettato per raggiungere pressioni superiori a quelle del reattore (B) durante le normali condizioni di esercizio; infatti, dopo aver completato la procedura di condizionamento, si procede a trasferire (10) la sospensione dal recipiente di reazione (D) al reattore principale (B) per mezzo del salto di pressione.

I recipienti (C) e (D) dispongono di scarichi (13') per il recupero della fase vapore (gas inerte e/o gas di sintesi non reagito, e/o prodotti della reazione di sintesi in fase vapore alle condizioni di reazione).

Terminata la fase di condizionamento del catalizzatore e portato a regime il reattore di sintesi (B), la gestione di quest'ultimo può comprendere ancora due stadi: l'arresto (o shut down), con conseguente riavvio, e la fase di arresto temporaneo meglio nota come "stand-by".

L'arresto di un reattore (B) in cui si realizzano reazioni che avvengono in sistemi multifasici dove una fase gassosa, prevalentemente costituita da CO e H₂, gorgoglia in una sospensione di un solido sotto forma di particelle (catalizzatore) in un liquido (prevalentemente prodotto di reazione), richiede le seguenti fasi operative:

- i. arresto graduale dell'alimentazione del gas di sintesi (6) e sua graduale sostituzione con gas inerte (5);

ii. eventuale riduzione della pressione e della temperatura di esercizio presenti all'interno del reattore (B) a valori prossimi a quelli della fase di condizionamento;

iii. scarico (4) della sospensione contenuta nel reattore (B) (11) nelle unità ad esso associate (E) e suo recupero nel recipiente (A) riscaldato e flussato con gas inerte (3); il trasferimento è effettuato mediante differenza di pressione avendo preventivamente portato il recipiente (A) ad una pressione inferiore di almeno 3 bar rispetto al reattore (B).

Secondo la presente invenzione, il gas inerte può essere costituito, ad esempio, da azoto o, preferibilmente, da gas naturale purificato.

In questa forma di esecuzione della presente invenzione, terminato lo scarico della sospensione dal reattore (B) e dalle apparecchiature (E) previste per il trattamento della sospensione, come i recipienti di degasaggio e/o i decantatori e/o i filtri ed altre apparecchiature come le pompe di ricircolo, e terminate le azioni che hanno richiesto la fase di arresto, il reattore può essere riavviato seguendo la metodologia descritta precedentemente, ad esempio per la fase di caricamento.

Il recipiente (A) è progettato per avere una capacità tale da contenere il volume di sospensione presente nel reattore (B) e nelle altre unità (E), associate al trattamento




della sospensione, al momento dell'arresto.

Nell'eventualità che nella fase di arresto non sia necessario svuotare il reattore (B), trattandosi ad esempio di una fase di arresto temporaneo (stand-by), quest'ultima fase comprende:

1. graduale arresto dell'alimentazione del gas di sintesi (6) e graduale sostituzione con gas inerte e/o riducente, ad esempio idrogeno, (5) per mantenere la fase solida sufficientemente dispersa nella sospensione, minimizzando al contempo eventuali fenomeni di disattivazione;
2. eventuale diminuzione della temperatura e della pressione di esercizio a valori prossimi a quelli della fase di condizionamento.

In questa fase il reattore (B) può essere mantenuto allineato alla sezione di trattamento della sospensione (E) che viene integralmente riciclata, (11) e (12), al reattore senza estrazione di prodotti. In alternativa, il reattore può essere disallineato dalle unità (E) previo svuotamento della sospensione dall'apparecchiature (E) connesse direttamente al reattore (B). Quest'ultimo verrà preferibilmente progettato per avere una capacità tale da contenere anche il volume di sospensione presente nelle unità (E) al momento dell'arresto temporaneo.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per il reintegro di catalizzatore in un reattore adatto a reazioni che si realizzano in sistemi trifasici secondo la tecnologia Fischer-Tropsch, per compensare perdite (di attività e di materia) durante il ciclo globale di produzione, che comprende
 - a. incorporare il catalizzatore, precedentemente ridotto, in una matrice di cere paraffiniche solide a temperatura ambiente;
 - b. fondere e raccogliere in un recipiente (C), mantenuto ad alta temperatura, la matrice paraffinica (7) unita ad un diluente (8) che è miscibile con la matrice paraffinica fusa e che si trova sotto forma di liquido sia alle condizioni presenti nel recipiente che a temperatura ambiente, in detto recipiente (C) si distribuisce una portata di gas inerte (3') dal fondo tale da ottenere una sospensione sufficientemente omogenea;
 - c. pressurizzare il recipiente (C) in cui è avvenuta la completa fusione della matrice paraffinica a una pressione superiore a quella di un reattore di condizionamento (D) mantenendo il sistema fluidizzato per mezzo dell'introduzione continua di gas inerte (3') dal fondo di detto recipiente (C);
 - d. trasferire, per effetto del salto di pressione, la soluzione diluita (9) dal recipiente (C) sotto pressione al
- 

- reattore (D), inizialmente vuoto, mantenuto a temperatura maggiore o uguale a quella presente nel recipiente (C) e flussato esso stesso dal fondo con gas inerte (5');
e. regolare temperatura e pressione nel reattore (D) a valori compresi tra 200 - 230°C e 0,5 - 1,5 MPa;
f. sostituire gradualmente il gas inerte (5') con gas di sintesi (6'), fino a una concentrazione di inerte compresa tra 5 e 50% in volume e mantenendo una pressione parziale d'acqua (co-prodotto della reazione di sintesi Fischer-Tropsch) inferiore a 1,0 MPa;
g. mantenere le condizioni del punto (f) per 24 - 72 ore;
h. aumentare gradualmente la pressione all'interno del reattore (D) fino ad un valore superiore alla pressione del reattore (B);
i. ridurre gradualmente a zero la concentrazione di gas inerte;
j. aumentare gradualmente la temperatura di reazione fino a raggiungere a valori compresi fra 200 e 350°C;
k. trasferire (10), dopo aver completato la fase di condizionamento, la sospensione dal recipiente di reazione (D) al reattore principale (B), che si trova alle normali condizioni operative, per mezzo di un salto di pressione.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il catalizzatore viene inglobato in cere paraffiniche sotto forma di blocchi cilindrici dove la quantità di cera è compresa fra

30 e 70% in peso.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il catalizzatore comprende Co disperso su un supporto solido costituito da almeno un ossido scelto fra uno o più dei seguenti elementi: Si, Ti, Al, Zr, Mg e loro miscele.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il cobalto è presente nel catalizzatore in quantità comprese fra 1 e 50% in peso rispetto al peso totale.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il catalizzatore è utilizzato in forma di polvere finemente suddivisa con un diametro medio dei granuli compreso fra 10 e 250 μm .

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il catalizzatore inglobato nella matrice paraffinica viene portato ad una temperatura maggiore o uguale a 150°C e diluito con un diluente liquido a quelle temperature, ed anche a temperatura ambiente, fino ad ottenere una concentrazione di solido compresa fra 10 e 50% in peso.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui il diluente è costituito da un oligomero di α -olefine C₆-C₁₀.

8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la pressione nel recipiente di carico (D) è superiore a quella presente nel reattore (B) di circa 0,2-0,4 MPa.

9. Procedimento per l'arresto di un reattore (B) in cui si



realizzano reazioni che avvengono in sistemi multifasici secondo la tecnologia Fischer-Tropsch dove una fase gassosa, prevalentemente costituita da CO e H₂, gorgoglia in una sospensione di un solido sotto forma di particelle (catalizzatore) in un liquido (prevalentemente prodotto di reazione), che comprende le seguenti fasi operative:

- i. arresto graduale dell'alimentazione del gas di sintesi (6) e sua graduale sostituzione con gas inerte (5);
- ii. eventuale riduzione della pressione e della temperatura di esercizio presenti all'interno del reattore (B);
- iii. scarico (4) della sospensione contenuta nel reattore (B) e nelle unità ad esso associate (E) e suo recupero nel recipiente (A) riscaldato e flussato con gas inerte (3), in cui il trasferimento è effettuato mediante differenza di pressione avendo preventivamente portato il recipiente (A) ad una pressione inferiore di almeno 3 bar rispetto al reattore (B).

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui il recipiente (A) è progettato per avere una capacità tale da contenere il volume di sospensione presente nel reattore (B) e nelle altre unità (E), associate al trattamento della sospensione, al momento dell'arresto.

11. Procedimento per la gestione di una fase di arresto temporaneo (stand-by) di un reattore (B) in cui si realizzano reazioni che avvengono in sistemi multifasici secondo la

4/31

tecnologia Fischer-Tropsch dove una fase gassosa, prevalentemente costituita da CO e H₂, gorgoglia in una sospensione di un solido sotto forma di particelle (catalizzatore) in un liquido (prevalentemente prodotto di reazione), che comprende:

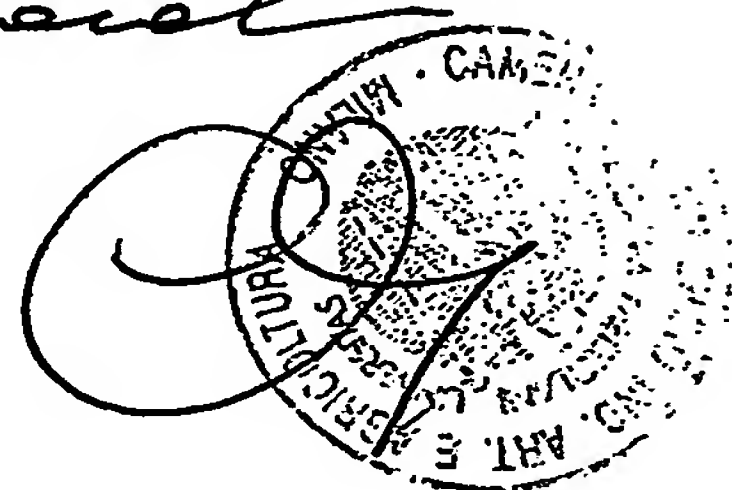
1. graduale arresto dell'alimentazione del gas di sintesi (6) e graduale sostituzione con gas inerte e/o riducente (5) per mantenere la fase solida dispersa nella sospensione;
2. eventuale diminuzione della temperatura e della pressione di esercizio.
12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il reattore (B) è mantenuto allineato alla sezione di trattamento della sospensione (E) che viene integralmente riciclata, (11) e (12), al reattore senza estrazione di prodotti.
13. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il reattore (B) è disallineato dalle unità (E) previo svuotamento della sospensione dall'apparecchiature (E) connesse direttamente al reattore (B).
14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui il reattore (B) ha una capacità tale da contenere anche il volume di sospensione presente nelle unità (E) al momento dell'arresto temporaneo.

Milano 18 SET. 2003

GBC

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

Giambattista Cavaliere



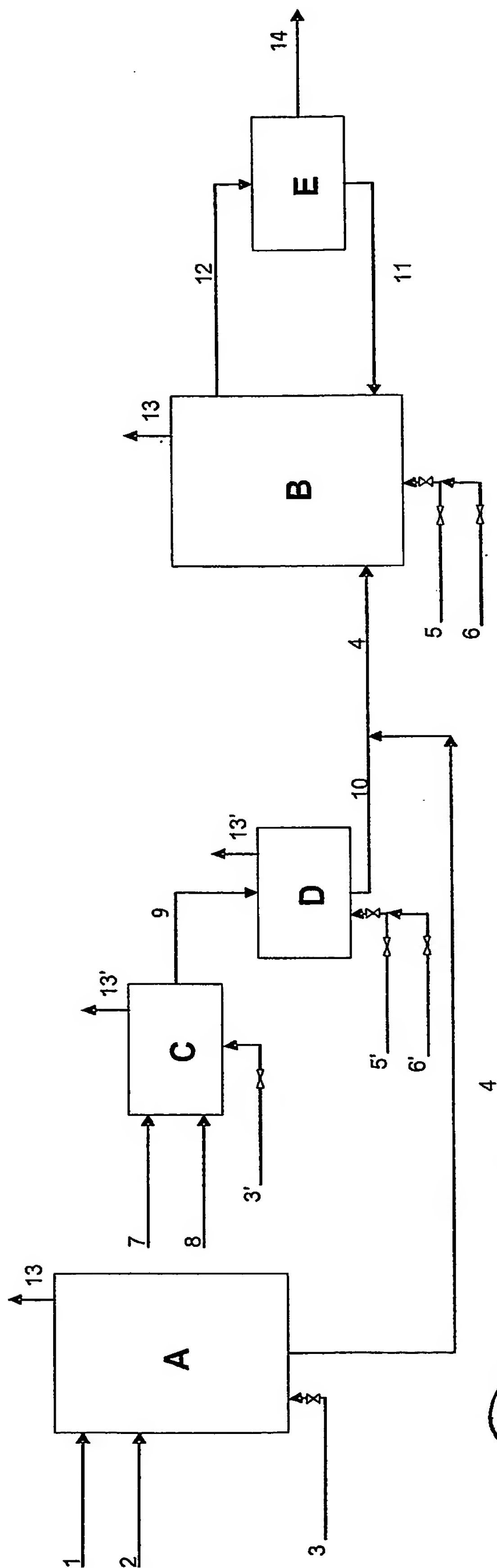
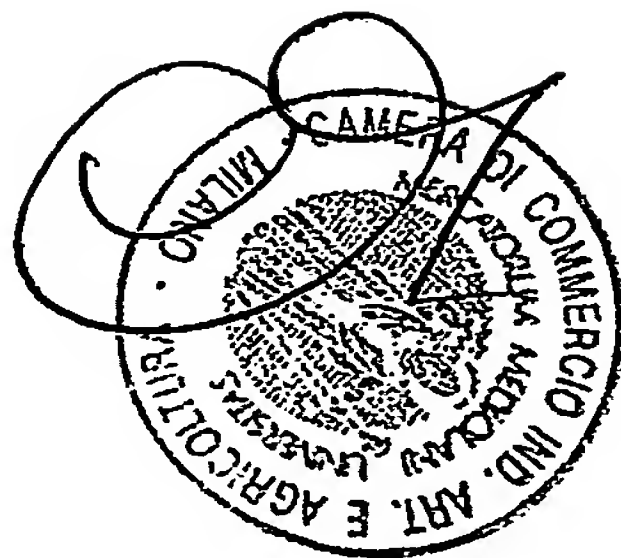


FIGURA 1

MI 2003A00177.7



giacchini & c.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.